



Universidad
Zaragoza



Caracterización termofísica de nuevos disolventes

**Estudio de propiedades termofísicas del
Triflato de 1-etil(piridinio)**

**Comparación con otros líquidos iónicos
semejantes**

Trabajo Fin de Grado

MARÍA GARCÍA ANDREU

Grado de Química
Departamento de Química Física

Director: Carlos E. Lafuente Dios

Índice:

1. INTRODUCCIÓN	1
2. LÍQUIDO IÓNICO ESTUDIADO.	3
3. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES.	4
3.1 Analizador de densidad y velocidad de propagación del sonido.	4
3.2. Refractómetro.	4
3.3. Tensiómetro.	5
3.4. Viscosímetro capilar.	5
3.5. Calorímetro de barrido diferencial.	6
3.6. Conductímetro.	6
4. CORRELACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.	7
5. RESULTADOS.	8
5.1. Densidad.	8
5.2. Coeficiente de expansión térmica.	9
5.3. Índice de refracción.	9
5.4. Refracción molar.	10
5.5. Velocidad de propagación del sonido.	10
5.6. Compresibilidad isoentrópica.	11
5.7. Tensión superficial.	11
5.8. Entalpía de formación superficial y entropía de formación superficial.	12
5.9. Viscosidad dinámica.	12
5.10. Conductividad eléctrica.	13
5.11. Relación de Walden.	14
5.12. Capacidad calorífica.	14
5.13. Comportamiento térmico.	145

6. DISCUSIÓN.	16
6.1. Densidad.	17
6.2. Índice de refracción.	17
6.3. Velocidad de propagación del sonido.	18
6.4. Tensión superficial.	19
6.5. Viscosidad dinámica.	19
6.6. Conductividad eléctrica.	20
6.7. Capacidad calorífica.	20
7. CONCLUSIONES.	21
8. REFERENCIAS.	23
9. ANEXO.	26

1. INTRODUCCIÓN

Los líquidos iónicos se definen como sales fundidas cuyo punto de fusión es menor que el punto de ebullición del agua a presión atmosférica, es decir, su temperatura de fusión es menor a 373,15 K.

Los líquidos iónicos constituyen un material emergente con características muy variadas, las cuales se aprovechan en un amplio rango de aplicaciones. Estas propiedades únicas de los líquidos iónicos son:

- se encuentran cargados de forma difusa, por lo que se reducen las fuerzas electrostáticas, esto favorece que se mantengan como líquido en un amplio rango de temperaturas
- son prácticamente no volátiles a temperaturas bajas y moderadas
- su presión de vapor es baja, por lo que la descomposición de la mayoría de los líquidos iónicos se produce a temperatura ambiente antes de su ebullición
- son no inflamables, por lo que el riesgo de que se produzca una oxidación rápida y exotérmica en un accidente se reduce, aumentando el nivel de seguridad
- son relativamente estables química, térmica y eléctricamente, y su grado de estabilidad depende en gran medida de la naturaleza de sus iones¹
- pueden actuar como catalizadores, especialmente los basados en el cloroaluminato, donde el anión se comporta como un ácido de Lewis y se emplea en reacciones convencionalmente catalizadas por el AlCl_3 como son la reacción de Friedel-Craft, reacciones de isomerización, dimerización y oligomerización, hidrogenación²...
- poseen un excelente poder de disolución en un amplio rango de materiales orgánicos e inorgánicos, polares y apolares gracias a la capacidad para donar puentes de hidrógeno del catión, la capacidad de aceptarlos del anión, etc...
- tienen baja toxicidad, aunque es necesario realizar un análisis más exhaustivo para conocer el verdadero impacto en la salud de los organismos y en el medio ambiente.

La mayoría de los líquidos iónicos están formados por cationes orgánicos (los más comunes son los basados en el imidazolio, la pirrolidina y el piridinio) y aniones inorgánicos monoatómicos (como cloruro y bromuro) o poliatómicos (como el tetrafluoroborato, el trifluorometanalsulfonato y el bis(trifluorometilsulfonil)imida)³⁻⁵.

Teniendo en cuenta las numerosas posibilidades de combinación de los iones, no es de extrañar que una de las características en que se está haciendo un mayor hincapié sea la capacidad de modulación de los líquidos iónicos. Es decir, se examina la posibilidad de preparar líquidos iónicos con unas propiedades físicas y químicas determinadas mediante una selección adecuada de los iones constituyentes. Así, los compuestos se adaptan a las necesidades de las distintas aplicaciones, dando solución a los problemas que se plantean en cada caso. Debe matizarse que cada uno de los iones, el catión y el anión, puede modificarse de forma independiente mediante la incorporación y la modificación de grupos funcionales a los mismos.

Los líquidos iónicos tienen multitud de aplicaciones en diversas áreas, como la electroquímica (para electrodeposición de metales, en baterías de litio, en células de combustible, en células solares, en condensadores, etc.)⁶, la síntesis orgánica, inorgánica o polimérica⁷, la química analítica (cromatografía, espectroscopia, extracción, en sensores...)⁸, las aplicaciones biológicas (en biocatálisis, acción antimicrobiana, inmunotoxinas...)^{9,10}, la ingeniería (como lubricante, como aditivo para polímeros y surfactantes, como fluidos de transferencia de calor...)¹¹ y la astronomía (en los espejos líquidos de un telescopio lunar)¹².

Además por su presión de vapor casi inmediblemente baja y por ser no inflamables; los líquidos iónicos pueden utilizarse en la “química sostenible”, apartando a los VOCs (compuestos orgánicos volátiles o Volatile Organic Compounds) que son muy utilizados en la industria química. El uso de estos últimos está siendo prohibido por sus efectos perjudiciales y sus serios problemas medioambientales, como son las emisiones a la atmósfera y la contaminación de efluentes acuosos. Las propiedades de los líquidos iónicos que los hacen interesantes para la industria química (como son su alta estabilidad térmica y química o su nula volatilidad) dan problemas por su persistencia en el medio ambiente. En este sentido se ha encontrado que el uso de cationes basados en el anillo de piridinio es respetuoso en este aspecto tanto desde el punto de vista toxicológico como de degradación microbiana¹³.

Respecto a la síntesis, los líquidos iónicos se forman por reacciones de sustitución, que se encuentran en competencia directa con reacciones de eliminación. Esto implica que si se aumenta la temperatura para favorecer la cinética de la reacción, se favorecen las reacciones de eliminación. Por ello, el proceso de síntesis debe realizarse a bajas temperaturas y cuidadosamente.

Por definición, los investigadores indican que los líquidos iónicos son incoloros. A pesar de ello, la mayoría de los líquidos iónicos comercializados tienen una cierta coloración que varía desde el amarillo hasta el marrón. A día de hoy no se conoce la composición de esta parte coloreada, si bien es cierto que su influencia en las propiedades termofísicas es mínima.

Este Trabajo Fin de Grado trata del estudio completo de las propiedades termofísicas del líquido iónico triflato de 1-etilpiridinio, [epy][CF₃SO₃], para lo cual se han determinado experimentalmente en el laboratorio las siguientes propiedades en un amplio rango de temperaturas:

- Densidad.
- Índice de refracción.
- Velocidad de propagación del sonido.
- Tensión superficial.
- Viscosidad cinemática.
- Conductividad eléctrica.
- Capacidad calorífica a presión constante.
- Comportamiento térmico.

A partir de éstas, se han calculado las propiedades derivadas:

- Coeficiente de expansión térmica.
- Refracción molar.
- Compresibilidad isoentrópica.
- Entalpía de formación superficial.
- Entropía de formación superficial.
- Viscosidad dinámica.
- Relación de Walden.

Además se comparan las propiedades obtenidas en el laboratorio, a excepción del comportamiento térmico, con las del triflato de 1-butil(piridinio) para conocer las diferencias causadas por la longitud de la cadena del catión y con bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil(piridinio) para evaluar los cambios dependientes de la naturaleza del anión. Este estudio servirá para poder consultar valores y decidir si los iones constituyentes son o no los adecuados para la aplicación deseada. Por lo tanto este documento da a conocer las propiedades termofísicas del líquido iónico estudiado y la variación de las mismas al modificar la naturaleza de los iones componentes de dicho compuesto.

2. LÍQUIDO IÓNICO ESTUDIADO.

El líquido iónico estudiado en este trabajo es triflato de 1-etilpiridinio:

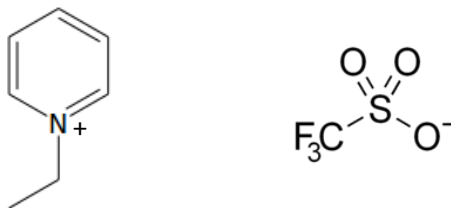


Figura 1: Los iones constituyentes: catión etilpiridinio y anión triflato

Es necesario señalar que la presencia de impurezas, incluso en pequeñas cantidades, afecta a sus propiedades y por ello muchos autores destacan que los datos experimentales deben ir acompañados del contenido en agua de la muestra con el fin de que otros investigadores puedan reproducir los resultados.

Las impurezas que más pueden afectar a las propiedades de los líquidos iónicos son el agua y los haluros: el agua forma enlaces por puentes de hidrógeno en la estructura del líquido iónico, tanto con el catión como con el anión, reduciendo las fuerzas electrostáticas entre los iones y disminuyendo así la energía de interacción entre los mismos y la presencia de pequeñas concentraciones de cloruros en los líquidos iónicos produce un incremento sustancial en la viscosidad cinemática y un descenso no lineal en la densidad.

Por ello, con el objetivo de disminuir al máximo posible la cantidad de agua que contienen, los líquidos iónicos se someten, bajo agitación, a un vacío de aproximadamente 0,05 kPa durante 24 horas y se almacenan en un desecador antes de su uso.

Para este trabajo se ha determinado el contenido en agua de los líquidos iónicos mediante una valoración Karl Fisher. Este método es uno de los más empleados y fiables para determinar el agua en una gran variedad de muestras líquidas y está preparado para analizar un rango muy amplio de concentraciones de agua, desde unos pocos ppm. Para esta tarea se ha empleado un valorador automático Crison KF 1S-2B, en el cual el contenido en agua se determina por la técnica volumétrica.



Figura 2. Valorador automático Crison KF 1S-

El contenido en impurezas del líquido iónico se muestra en la siguiente tabla:

Producto	Pureza (%)	Agua (ppm)	Haluros (ppm)	Casa comercial
[epy][CF ₃ SO ₃]	99	98	<100	IoLiTec

Tabla 1: Datos del líquido iónico

3. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES.

En este capítulo se van a describir brevemente los dispositivos experimentales empleados.

3.1 Analizador de densidad y velocidad de propagación del sonido.

El equipo utilizado para la medición de la densidad a presión atmosférica y la velocidad de propagación del sonido es un AntonPaar DSA-5000. Las medidas de densidad se basan en la determinación electrónica del periodo de oscilación de un tubo en forma de U, al introducir en él la muestra.

Este equipo corrige de forma automática la influencia de la viscosidad cinemática de la muestra en la determinación de la densidad. Por otro lado, la obtención de la velocidad de propagación del sonido se basa en la determinación del periodo de oscilación de los pulsos ultrasónicos en la cavidad de medida.

La termostatación de las celdas de medida se lleva a cabo mediante dispositivos Peltier, con una imprecisión de $\pm 0,001$ K.

Las incertidumbres de las medidas son $\pm 5 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ para la densidad y $\pm 0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ para la velocidad de propagación del sonido.

El calibrado del equipo utiliza aire seco y agua desionizada “milli-Q” desgasificada, cuyos valores de densidad y velocidad del sonido son conocidos, y se realizan ajustes a tres temperaturas: 293,15 , 313,15 y 33,15K para todos el rango de temperaturas.

El líquido que se quiere medir se introduce en el equipo con una jeringuilla, vigilando que no se formen burbujas en el interior del equipo porque la presencia de las mismas puede inducir a errores en la medida. Cada medición se realiza en equilibrio térmico a cada temperatura seleccionada.

La limpieza del equipo se realiza con acetona y ésta se elimina posteriormente haciendo bombear aire con una bomba que posee el propio equipo durante unos 10 minutos.



Figura 3: Analizador de densidad y velocidad de propagación del sonido AntonPaar DSA-5000.

3.2. Refractómetro.

La determinación de esta propiedad se realiza con un refractómetro Abbemat HP del Dr. Kernchen.

La incertidumbre de las medidas es $\pm 5 \cdot 10^{-6}$.

La medición se realiza colocando la muestra, con la ayuda de un cuentagotas, ya que el equipo requiere volúmenes muy pequeños de líquido, sobre la superficie pulida de un prisma hecho de zafiro sintético. La muestra se ilumina por un rayo cónico de luz amarilla de longitud de onda $589,3 \pm 0,1 \text{ nm}$ (línea D del sodio).

El dispositivo tiene incorporados dos termostatos tipo Peltier para controlar la temperatura en la cámara y en los componentes internos del refractómetro respectivamente. La incertidumbre en la medida de temperatura es de $\pm 0,002$ K.

La limpieza se realiza con acetona, usando una trompa de vacío para retirarla después.



Figura 4: Refractómetro Abbemat HP del Dr. Kernchen.

3.3. Tensiómetro.

Se utiliza un tensiómetro de volumen de gota Lauda TVT-2 para la determinación de la tensión superficial.

La incertidumbre de las medidas obtenidas con este equipo es $\pm 0,05 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Se coloca una jeringa en una cámara de metacrilato, que cuenta con dos orificios por los que circula el agua con la cual se termostatiza la muestra. El agua procede de un baño de agua que está a la temperatura que nos interesa. El agua termostatizada nos la proporciona un termostato Lauda E-200, el cual nos proporciona una temperatura constante con una incertidumbre de $\pm 0,01 \text{ K}$.

La jeringa se llena con la muestra, con cuidado de que no se introduzcan burbujas que puedan falsear los datos obtenidos.

Para el cálculo de las tensiones superficiales se necesita conocer la densidad de la muestra a la temperatura que se realiza la determinación, ya que se introduce este dato en la programación de cada medida en el equipo.

La limpieza de la jeringuilla se realiza con abundante isopropanol, secando después con un secador.

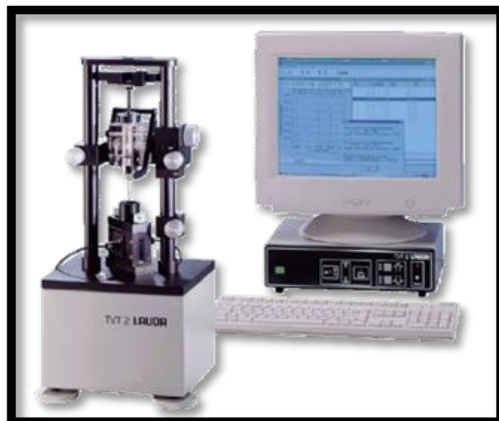


Figura 5: Tensiómetro de gota Lauda TVT-2

3.4. Viscosímetro capilar.

En esta ocasión se emplea un viscosímetro capilar tipo Ubbelohde de SchottGeräte conectado a una unidad automática AVS-440 de SchottGeräte.

Se recogen medidas de tiempo y se obtiene la viscosidad cinemática a partir de:

$$\nu = k \cdot (\bar{t} - \Delta_{\text{HC}}) = k \cdot \left(\bar{t} - \frac{E}{k \cdot \bar{t}^2} \right) \quad (1)$$

donde k es la constante del viscosímetro, la cual proporciona el propio fabricante o puede ser determinada por calibración, Δ_{HC} es la denominada corrección de Hagenbach cuyo significado físico está relacionado con las pérdidas de energía cinética en el proceso de flujo, E es otra constante que depende del tipo de viscosímetro. En este estudio se usa un viscosímetro cuya constante vale $0,5024 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$.

La incertidumbre en la determinación de los tiempos de flujo es $\pm 0,01 \text{ s}$.

El viscosímetro consiste en un tubo en forma de U con tres ramas de diferentes tamaños. Por una de ellas se introduce la muestra, la cual asciende por la segunda rama para posteriormente descender por gravedad por un capilar que posee dos marcas definidas. La tercera rama sirve como elemento de seguridad.

El viscosímetro se encaja en un soporte metálico, el cual se introduce en el baño termostático Haake D8, que mantiene la temperatura de la muestra constante en $\pm 0,01 \text{ K}$.

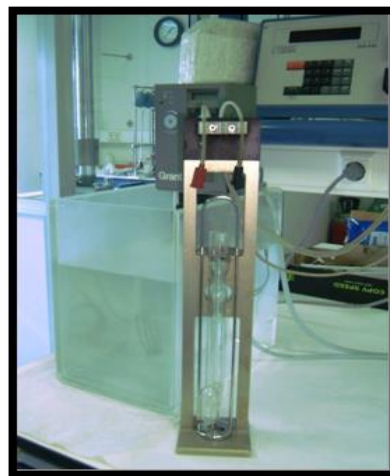


Figura 6: Viscosímetro capilar Ubbelohde Schott Geräte.

La limpieza del viscosímetro se realiza con acetona de alta pureza después de cada uso y periódicamente también se realizan limpiezas con mezcla crómica para eliminar cualquier tipo de residuo que pueda quedarse en él.

Por último señalar que a partir de la viscosidad cinemática y de la densidad se calcula la viscosidad dinámica, $\eta = \nu \cdot \rho$

3.5. Calorímetro de barrido diferencial.

Se utiliza un calorímetro de barrido diferencial de TA Instruments Q2000 para la determinación de la capacidad calorífica a presión constante.

La calibración de la temperatura y el flujo de energía se realizó con una muestra estándar de indio, que presenta una temperatura de fusión de 429,76 K con un contenido entálpico de $3.296 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Para la determinación de la capacidad calorífica se necesita una calibración adicional, en este caso utilizando zafiro como compuesto de referencia.

Se estima que la incertidumbre promedio de la medida de temperatura es de $\pm 0,5 \text{ K}$ y de $\pm 2 \%$ en las capacidades caloríficas.



Figura 7: Calorímetro diferencial de barrido TA Instruments Q2000

3.6. Conductímetro.

Se utiliza un conductímetro de la casa comercial CRISON modelo GLP 31 para medir la conductividad eléctrica.

Este instrumento contiene una célula de conductividad que consta de dos electrodos de platino, que están separados una cierta distancia, en un cuerpo de vidrio.

La calibración se realiza con patrones de KCl de $1413 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ y $12,88 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. Los cuales comercializa la propia casa comercial CRISON. La constante nominal utilizada es $C = 1 \text{ cm}^{-1}$, siendo éste el valor más universal ya que con él se pueden medir conductividades eléctricas altas y bajas.

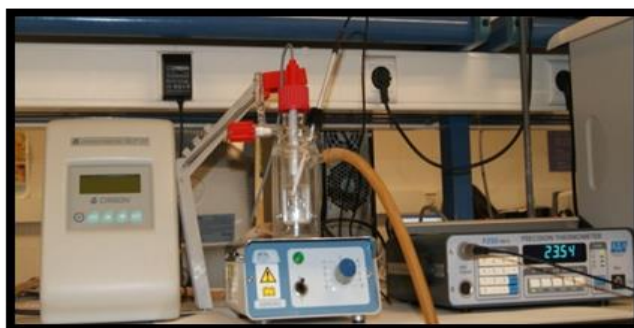


Figura 8: Conductímetro CRISON GLP 31

La calibración se realiza con patrones de KCl de $1413 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ y $12,88 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. Los cuales comercializa la propia casa comercial CRISON. La constante nominal utilizada es $C = 1 \text{ cm}^{-1}$, siendo éste el valor más universal ya que con él se pueden medir conductividades eléctricas altas y bajas.

La muestra se introduce en una camisa termostática sellada provista de un agitador magnético que facilita la homogeneización de la temperatura. Esta temperatura se regula por medio de un baño termostático externo Lauda E-200. Para controlar la temperatura en el interior del líquido, se utiliza un termómetro F250 de la casa comercial Automatic Systems Laboratories, cuya incertidumbre de medida es $\pm 0,01\text{K}$.

La limpieza de la célula de medidas se realiza pasando abundante agua milli Q por el electrodo, hasta asegurarse que se eliminan todos los restos. La camisa se limpia con acetona y se seca haciendo pasar una corriente de aire caliente.

4. CORRELACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.

La correlación con la temperatura de las propiedades: densidad, velocidad de propagación del sonido, índice de refracción tensión superficial y capacidad calorífica se llevo a cabo con una ecuación lineal:

$$Y = A + B \cdot T \quad (2)$$

donde Y es la propiedad estudiada, T la temperatura en grados Kelvin y A y B parámetros ajustables.

La correlación de la viscosidad dinámica y la conductividad eléctrica con la temperatura se llevó a cabo con la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)²⁶⁻²⁸

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad \kappa = \kappa_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (3) \text{ y } (4)$$

donde η_0 , κ_{∞} , B y T_0 son parámetros ajustables. Tomando como referencia la ecuación de Arrhenius se puede deducir el significado físico de los parámetros ajustables. Así, η_0 y κ_{∞} representan la viscosidad dinámica mínima y la conductividad eléctrica máxima respectivamente si la temperatura fuese infinita. B puede ser calculada como $B = E_a/k_B$, donde E_a es la energía de activación, la cual indica la energía que necesita un ión para saltar a un hueco libre y k_B es la constante de Boltzmann.

Como medida de la bondad de las correlaciones se han calculado las correspondientes desviaciones estándar, haciendo uso de la siguiente expresión:

$$\sigma(Y) = \left(\frac{\sum_i (Y_i^{\text{exp}} - Y_i^{\text{corr}})^2}{n - p} \right)^{1/2} \quad (5)$$

donde Y_i^{exp} es la magnitud experimental, Y_i^{corr} es la magnitud correlacionada con la expresión correspondiente, n es el número de puntos experimentales y p el número de parámetros utilizados para el ajuste.

En la tabla 2 aparecen los parámetros de correlación junto con las correspondientes desviaciones relativas cuadráticas medias.

Propiedad	A	B	$\sigma(Y)$	
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,648603	-0,0008171	0,0000469	
$u / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	2157,82	-2,243	0,40	
n_D	1,541783	-0,0002777	0,000025	
$\sigma / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	53,49	-0,0376	0,02	
$C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	153,1	0,667	0,29	
Propiedad	η_0	B	T_0	$\sigma(Y)$
$\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$	0,0804	1055,1	144,49	0,13
Propiedad	κ_{∞}	B	T_0	$\sigma(Y)$
$\kappa / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	1127,3	706,7	167,53	0,07

Tabla 2 Parámetros de ajuste de las propiedades y desviaciones estándar a presión atmosférica.

5. RESULTADOS.

La caracterización fisicoquímica de un compuesto nuevo, en este caso el triflato de 1-etilpiridinio ([epy][CF₃SO₃]), requiere la determinación de un gran número de propiedades, que aporten información acerca de su comportamiento.

Con este objetivo, en este trabajo se ha llevado a cabo la determinación experimental de una serie de propiedades termodinámicas y de transporte en un amplio rango de temperaturas.

La toma de datos se realiza en el rango de temperaturas de $T = 293$ K a $T = 338$ K usando incrementos de temperatura de 2,5 K, puesto que la temperatura de congelación del líquido es 300,4 K es importante señalar que algunas de las medidas se han obtenido para el líquido subenfriado, es decir, cuando el líquido permanece en estado líquido durante largos periodos de tiempo a temperaturas inferiores a la de su punto de fusión.

En esta sección se exponen los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio durante la medida de las propiedades termofísicas del líquido iónico triflato de 1-etilpiridinio ([epy][CF₃SO₃]) y como se ha comentado anteriormente, las propiedades medidas para este líquido son la densidad, el índice de refracción, la velocidad de propagación del sonido, la tensión superficial, la viscosidad cinemática, la conductividad eléctrica, la capacidad calorífica y el comportamiento térmico. También se presentan las propiedades calculadas mediante las correspondientes relaciones: el coeficiente de expansión térmico, la refracción molar, la compresibilidad isoentrópica, la entalpía y entropía de formación superficial, la viscosidad dinámica y la relación de Walden.

5.1. Densidad.

Desde el punto de vista práctico, la densidad está relacionada con la mecánica y la ingeniería de muchos procesos, determinando parámetros claves como la velocidad con que se llevan a cabo las separaciones líquido-líquido o la energía necesaria para mezclar o bombear las disoluciones¹⁴. Por lo que se requieren datos de esta propiedad para llevar a cabo muchos cálculos necesarios en problemas de diseño de equipos, balances de materia y energía¹⁵. También es importante en compuestos energéticos porque afecta al rendimiento de la detonación¹⁶.

Los valores de densidad más adecuados son los valores que requiere su aplicación.

La densidad disminuye linealmente con la temperatura; este comportamiento es común a todas las familias de líquidos iónicos y es debido a la expansión térmica y al debilitamiento de las interacciones entre los iones¹⁷.

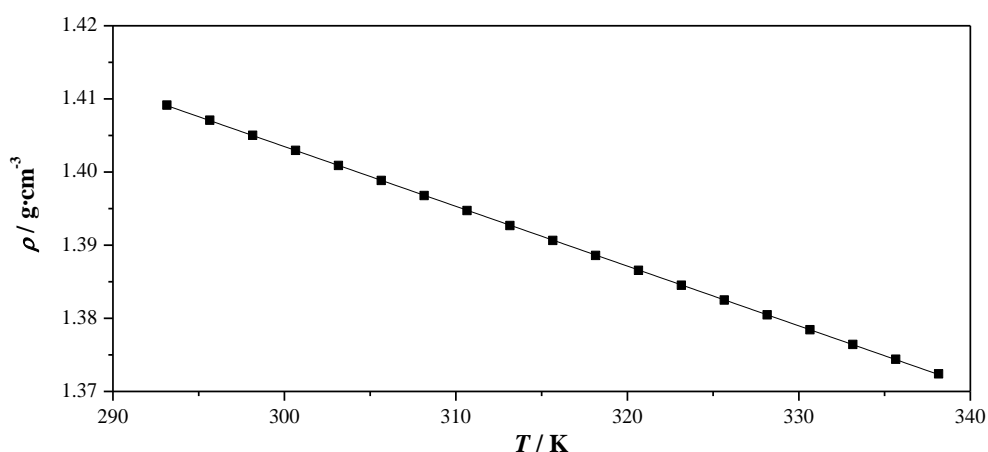


Figura 9. Densidad del ([epy][CF₃SO₃]) a presión atmosférica en función de la temperatura

5.2. Coeficiente de expansión térmica.

La expansión térmica debe tenerse en cuenta en aplicaciones de ingeniería si hay cambios en las dimensiones o las densidades con la temperatura, cuando se utilizan líquidos iónicos como fluidos de transferencia o de almacenaje de calor o en la construcción de termómetros de vidrio. Además, proporciona valiosa información sobre la estructura y las interacciones del material¹⁸.

A pesar de la gran variedad de líquidos iónicos, los coeficientes de expansión térmico se encuentran en un pequeño rango de valores (desde los $4,48 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ hasta los $7,44 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ a $298,15\text{K}$)¹⁸, siendo estos datos significativamente menores que los que presentan los disolventes orgánicos convencionales ($8 \cdot 10^{-4}$ a $11 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) y mayores que los que se encuentran en los compuestos iónicos ($3 \cdot 10^{-4}$ y $4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$)¹⁹. Esto se debe a la fortaleza de las fuerzas electrostáticas que se establecen en el fluido porque las interacciones intermoleculares en los líquidos iónicos son mayores que las experimentadas en los compuestos moleculares y menores que las presentes en los compuestos iónicos.

El coeficiente de expansión térmica, α_p , se calcula a partir de los datos de densidad en función de la temperatura a una presión dada con la expresión:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

donde V_m se corresponde con el volumen molar.

Esta propiedad es particularmente sensible al tipo de ecuación matemática empleada en la correlación de los datos de densidad.

En cuanto a los coeficientes de expansión obtenidos en este trabajo a partir de los datos de densidad a presión atmosférica, hay que señalar que aumentan ligeramente con la temperatura y esta tendencia es la habitual en la mayoría de los fluidos.

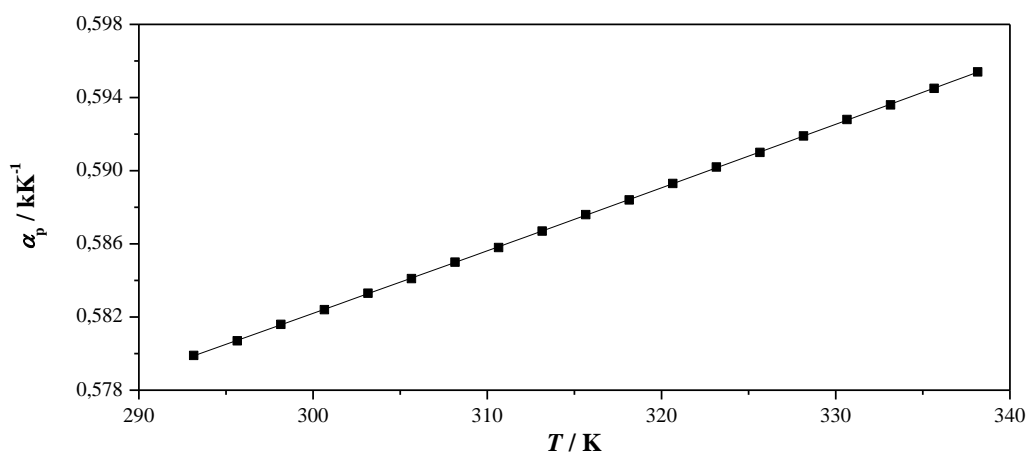


Figura 10. Coeficiente de expansión térmica del ([epy][CF₃SO₃]) a presión atmosférica en función de la temperatura

5.3. Índice de refracción.

El índice de refracción es una propiedad física fundamental, empleada usualmente junto con la densidad para comprobar la pureza de los compuestos¹⁸. Debido a la facilidad para determinar esta propiedad y al pequeño volumen de muestra necesario para ello^{20,21}, se están desarrollando correlaciones teóricas y empíricas entre el índice de refracción y otras propiedades más difíciles de determinar de forma directa tales como la densidad, la tensión superficial o la constante dieléctrica.

Además, esta propiedad está relacionada con la polaridad del medio, proporcionando información del compuesto puro sin necesidad de añadir una especie adicional como suele ser usual para estimar la polaridad.

Al aumentar la temperatura, el volumen molar libre reducido aumenta, es decir, la parte no ocupada del volumen aumenta, el material es menos denso, mayor es la velocidad de la luz en el medio y menor es su índice de refracción^{1,18,22}.

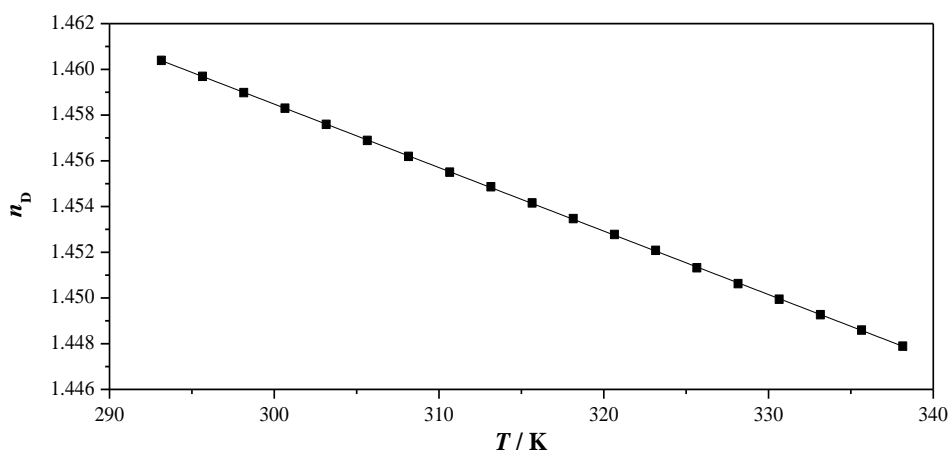


Figura 11. Índice de refracción del ([epyl][CF₃SO₃]) a presión atmosférica en función de la temperatura

5.4. Refracción molar.

A partir de los datos experimentales de volumen molar (densidad) e índice de refracción, se puede calcular la refracción molar de un líquido, R_m , mediante la ecuación de Lorentz:

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot V_m \quad (7)$$

Para el líquido iónico del trabajo el valor de la refracción molar a $T = 305,15\text{K}$ es $50,0638 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

5.5. Velocidad de propagación del sonido.

La determinación de la velocidad de propagación del sonido proporciona información muy valiosa para distintos fines: es necesaria para determinar la saturación de los hidrocarburos en los reservorios en la industria petrolífera y para monitorizar las condiciones de este reservorio durante el proceso de recuperación del petróleo²³.

De forma más teórica, la respuesta de un fluido ante las ondas del sonido es un indicador del estado y la estructura del material. Este comportamiento se enlaza mediante relaciones termodinámicas con otras propiedades termofísicas, como son la compresibilidad isoentrópica e isotérmica, el coeficiente de expansión térmico o la capacidad calorífica isobárica e isocórica²⁴⁻²⁶.

Esta propiedad disminuye linealmente con la temperatura.

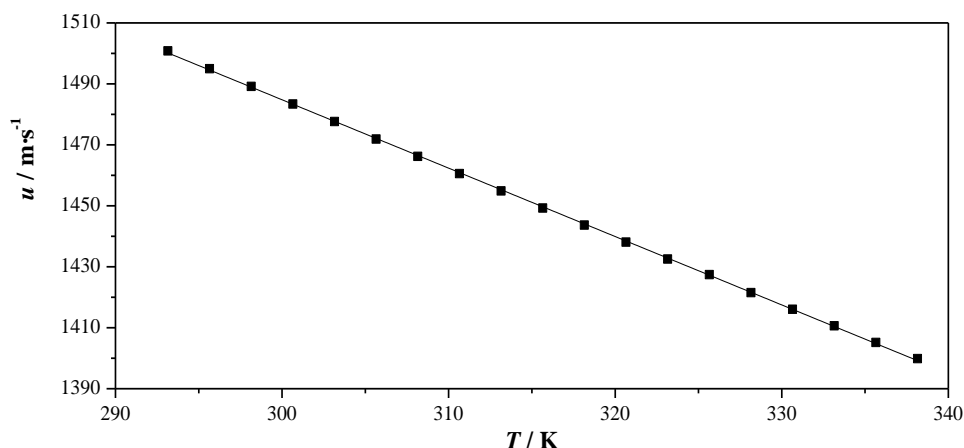


Figura 12. Velocidad de propagación del ([epi][CF₃SO₃]) a presión atmosférica en función de la temperatura

5.6. Compresibilidad isoentrópica.

Ésta es una propiedad relevante en la aerodinámica, la ingeniería geotécnica o en la industria química y es útil conocer su relación con otras propiedades y su valor.

Newton formuló la relación entre el coeficiente de compresibilidad y la velocidad de propagación del sonido, u y Laplace demostró que el coeficiente obtenido mediante esta ecuación es el adiabático y suponiendo que la absorción ultrasónica es despreciable, se calcula la compresibilidad isoentrópica de forma indirecta a partir de medidas de densidad y velocidad de propagación del sonido, mediante la ecuación de Newton-Laplace:

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho \cdot u^2} \quad (8)$$

A continuación, se muestra la dependencia con la temperatura: los valores aumentan con la temperatura y este comportamiento es el que comúnmente presentan los disolventes moleculares.

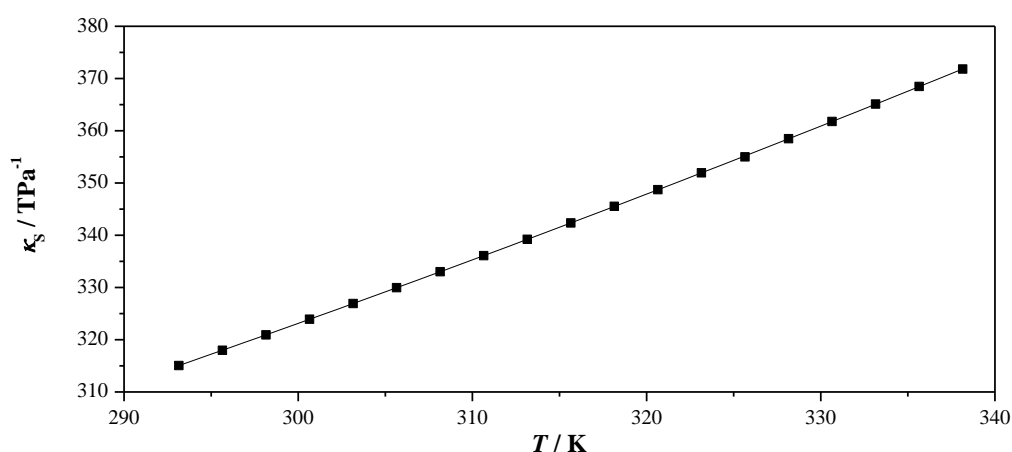


Figura 13. Compresibilidad isoentrópica del ([epi][CF₃SO₃]) a presión atmosférica en función de la temperatura

5.7. Tensión superficial.

La tensión superficial es el trabajo necesario para aumentar el área interfacial y tiene unidades de trabajo por unidad de área o de fuerza por unidad de longitud.

El entorno de los iones que constituyen la interfase líquido iónico-aire es muy distinto al de los iones del seno de la disolución. Al estar rodeados por un menor número de iones y al considerar la concentración de iones en el aire despreciable, se pueden ignorar las posibles interacciones con los iones en la fase vapor.

Por tanto los iones de la interfase experimentan menos interacciones que aquellos que se encuentran en el interior del líquido. La consecuencia es que presentan una energía superior y entonces es necesario realizar un trabajo para aumentar el área de la superficie. Ésta es la razón por la que el sistema tiende a adoptar una configuración con un área superficial mínima²⁷.

De este modo, la determinación de la tensión superficial proporciona fundamentalmente información sobre las fuerzas cohesivas que operan en el líquido.

En general, la tensión superficial de los líquidos iónicos disminuye cuando los iones se empaquetan de un modo eficiente o cuando disminuyen las fuerzas cohesivas que se establecen en el seno del fluido y esta tendencia se observa al aumentar la temperatura en la medida experimental^{22,28}.

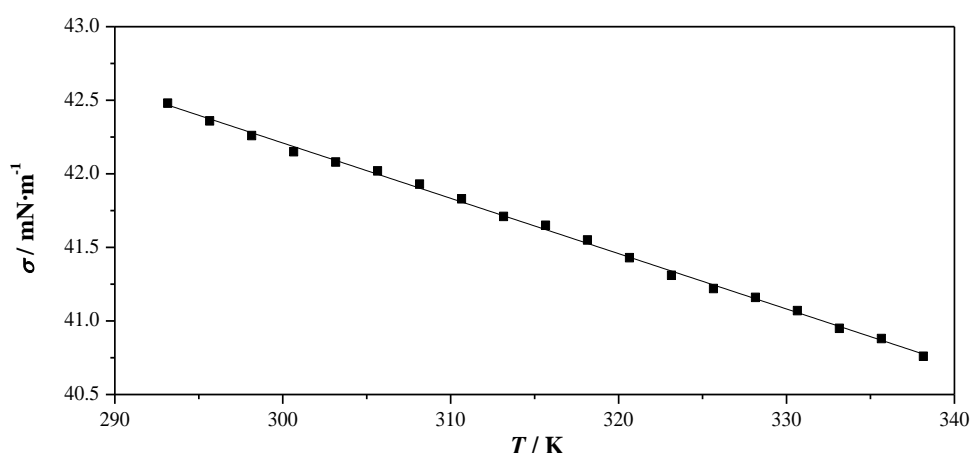


Figura 14. Tensión superficial del ([epyl][CF₃SO₃]) a presión atmosférica en función de la temperatura

5.8. Entalpía de formación superficial y entropía de formación superficial.

A partir de la variación de la tensión superficial con la temperatura en los líquidos iónicos estudiados, se pueden derivar las propiedades termodinámicas superficiales. Así, la variación de la entropía superficial se calcula mediante la siguiente expresión: $\Delta S_{\sigma} = -(\partial\sigma/\partial T)_p$ y la variación de la entalpía superficial a través de: $\Delta H_{\sigma} = \sigma - (\partial\sigma/\partial T)_p \cdot T$.

Cuyos resultados a $T = 305,15$ K son: $\Delta S_{\sigma} = -0,0376 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ y $\Delta H_{\sigma} = 53,42 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$

5.9. Viscosidad dinámica.

La viscosidad es una propiedad crucial para optimizar las condiciones requeridas en distintos procesos químicos, por ejemplo determina la fuerza y la energía necesarias para transferir, bombear y mezclar los materiales²⁹. Es un parámetro clave en correlaciones de transferencia de masa y de calor para la ingeniería de los procesos y en el diseño de equipamientos de transferencia de calor, de tuberías, reactores, columnas de absorción, extracciones líquido-líquido, columnas de destilación, equipamientos de cristalización y otros aspectos en la industria química, en la de pinturas, en la petrolífera, en la alimenticia³⁰...

Una elevada viscosidad está directamente relacionada con elevados costes energéticos para llevar a cabo las distintas operaciones, por lo que para solventar este problema y facilitar su manejo, se sintetizan líquidos iónicos con baja viscosidad seleccionando adecuadamente los iones o se mezclan diferentes disolventes para disminuir esta propiedad²⁹.

La variación con la temperatura es un descenso progresivo debido a que se forman pares y agregados iónicos gracias a fuertes interacciones entre el catión y el anión, se reduce la concentración iónica, disminuyen las fuerzas electrostáticas entre las distintas especies, la movilidad de los iones se facilita, resultando una disminución en la viscosidad del fluido.

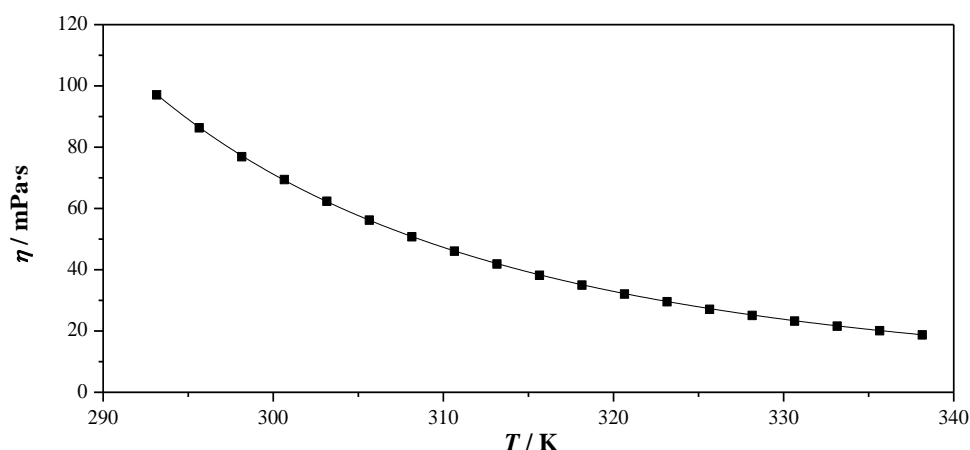


Figura 15. Viscosidad dinámica del ([epyr][CF₃SO₃]) a presión atmosférica en función de la temperatura

5.10. Conductividad eléctrica.

Entre las propiedades que se utilizan para caracterizar los líquidos iónicos, la conductividad eléctrica es de crucial importancia por el gran potencial de los líquidos iónicos en el área de las aplicaciones electroquímicas y porque informa de aquellos factores que influyen en la movilidad de los iones que componen los líquidos iónicos.

Para explicar el comportamiento de esta propiedad hay que tener en cuenta que cuanto mayor es la interacción entre el catión y el anión menor es la conductividad; de hecho, los agregados iónicos no contribuyen a la conducción iónica. O dicho de otra forma, la agrupación de un gran número de iones, disminuye la cantidad de portadores de carga y dificulta la movilidad de los mismos, lo que causa un descenso de la conductividad²².

En el caso de esta propiedad de transporte, el comportamiento con la temperatura es opuesto al de la viscosidad, aumentando con la temperatura.

Como puede verse, un aumento de la temperatura genera un aumento acusado de esta propiedad de transporte porque se debilita cualquier tipo de asociación que conlleve la disminución del número de portadores de carga disponibles en el fluido o el aumento en el tamaño de los mismos. Sus valores se correlacionan con la ecuación de Volcher-Fulcher-Tammann.

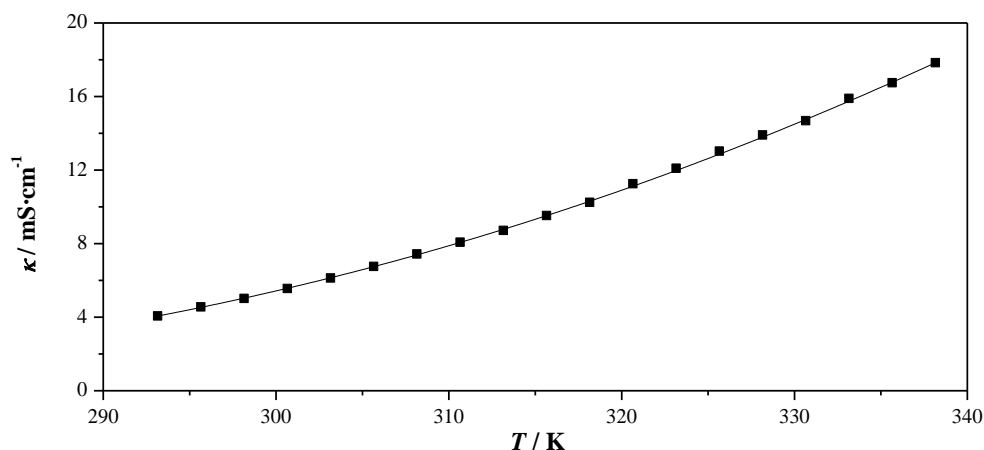


Figura 16. Conductividad eléctrica del ([epy][CF₃SO₃]) a presión atmosférica en función de la temperatura

5.11. Relación de Walden.

La representación de los datos de viscosidad y de la conductividad eléctrica molar ($\Lambda = \kappa \cdot V_m$) a distintas temperaturas en forma de logaritmo es lo que se conoce como el diagrama de Walden. Se ilustra para extraer conclusiones de la asociación iónica de estos compuestos y para ello, se compara la posición de los datos experimentales frente a la que presenta la línea ideal de Walden^{22,31,32,33,34-36}, la cual corresponde a los datos de una disolución acuosa de KCl porque éste está totalmente disociado y los iones contribuyen por igual a la conductividad eléctrica por tener prácticamente la misma movilidad^{33,36}.

Por tanto, a partir de los datos experimentales obtenidos en el laboratorio de viscosidad y de conductividad eléctrica a las distintas temperaturas, se ha representado el diagrama de Walden con el fin de evaluar el comportamiento del líquido iónico de este trabajo. Tras ello, se observa que el mismo se sitúa por debajo de la línea ideal (línea discontinua) y por tanto, se concluye que se trata de un líquido iónico pobre y esto implica que su conductividad eléctrica es menor de la que se hubiese esperado a partir de los datos de viscosidad^{32,33}.

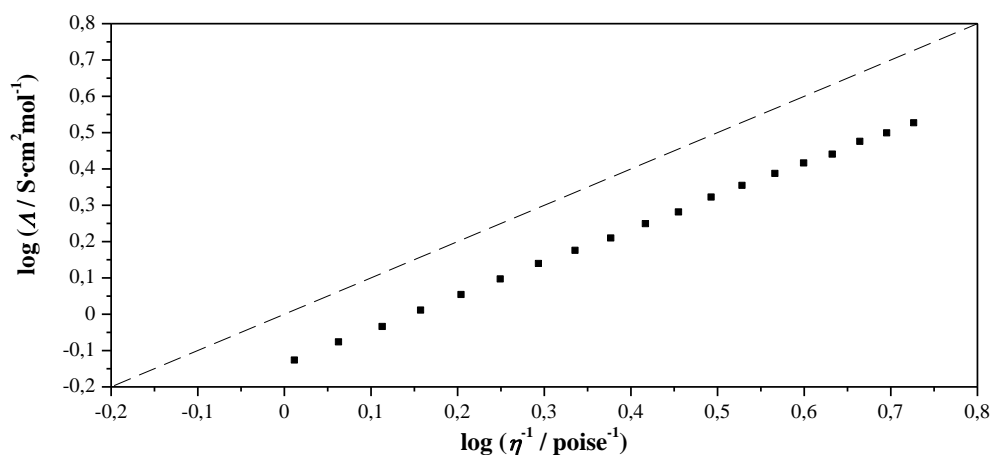


Figura 17. Esquema del diagrama de Walden

5.12. Capacidad calorífica.

La capacidad calorífica se define como la cantidad de energía por mol que un compuesto puede almacenar antes de que su temperatura aumente o la dependencia de la entalpía con la temperatura a presión constante^{37,38}.

Ésta es una de las propiedades termofísicas y termodinámicas básica para caracterizar un líquido, gracias a su determinación se puede evaluar la influencia de la temperatura en los equilibrios de fase y en los equilibrios de reacción.

Se requiere su conocimiento desde distintas áreas: para calcular balances de energía en ingeniería, para obtener valores de entalpía y entropía en termodinámica, para calcular cambios en la entalpía de reacción con la temperatura en termoquímica,... y también es importante para juzgar la capacidad de almacenar y transferir calor y, por ello, es un aspecto imprescindible cuando se valora la idoneidad de un determinado compuesto en una aplicación.

En general, es de esperar que conforme aumente el número de átomos de un material, mayor será el número de modos en que puede almacenar energía y consecuentemente, mayor será la capacidad calorífica que presente³⁹. Y esta tendencia se cumple al aumentar la temperatura, tal y como demuestra la representación de los datos experimentales.

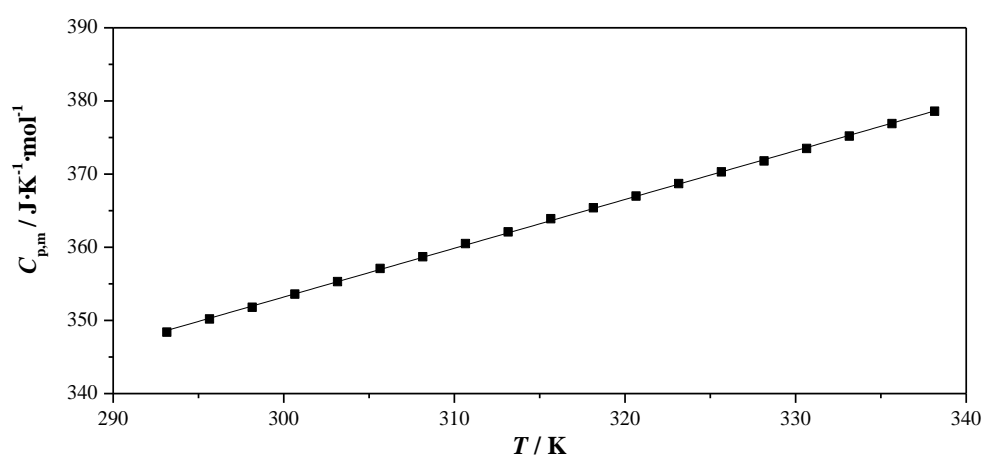


Figura 18. Capacidad calorífica del ([epy][CF₃SO₃]) a presión atmosférica en función de la temperatura

5.13. Comportamiento térmico.

Para acabar se estudia el comportamiento térmico a través de un termograma, es una herramienta básica para entender los cambios que tienen lugar en la estructura de los compuestos y en él se definen los distintos tipos de transiciones de fase.

Se indica que los datos termodinámicos deben tomarse en el calentamiento para obtener resultados reproducibles¹ porque el control de la temperatura es más difícil en el enfriamiento que en el calentamiento⁴⁰.

En este termograma se observan:

- Temperatura de fusión, T_f : Temperatura en que comienza un pico endotérmico durante el calentamiento, en que tiene lugar la transición de sólido cristalino a líquido. En el caso de picos amplios, se ha identificado con la temperatura del máximo.
- Temperatura de transición sólido-sólido, T_{ss} : Temperatura en que comienza un pico endotérmico en el calentamiento o exotérmico en el enfriamiento, en que tiene lugar la transición entre dos fases sólidas. En el caso de picos amplios, se ha identificado con la temperatura del máximo.

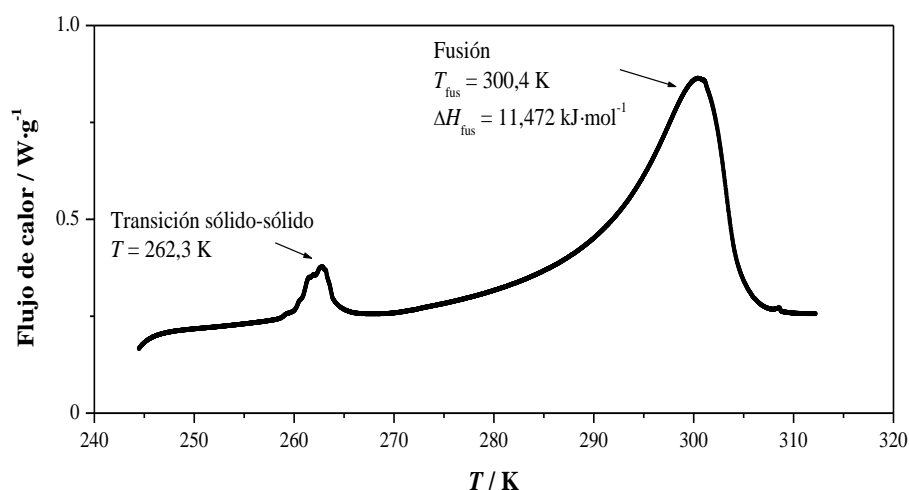


Figura 19. Termograma del ([epy][CF₃SO₃]) a presión atmosférica en función de la temperatura

6. DISCUSIÓN.

El objetivo del trabajo es tratar de relacionar las características estructurales de los iones constituyentes de los líquidos iónicos con los valores medidos experimentalmente de sus propiedades. Es decir, la meta es conocer la influencia que tienen los iones constituyentes en las propiedades del líquido iónico que estos iones forman.

Para facilitar la comparación entre los resultados experimentales, las propiedades determinadas a presión atmosférica se han representado para los tres líquidos iónicos.

Para ello, se comparan los datos de dos líquidos iónicos que sólo difieren entre sí en un efecto, que es el que se pretende estudiar: la longitud de la cadena alquílica unida al N del anillo piridínico del catión y la naturaleza el anión.

A continuación se comparan los resultados obtenidos experimentalmente en la medida de las propiedades termofísicas del líquido iónico triflato de 1-etilpiridinio [epy][CF₃SO₃] con los valores publicados para:

- triflato de 1-butil(piridinio) [bpy][CF₃SO₃] para observar la influencia de la longitud de la cadena alquílica unida al N del anillo piridínico del catión.
- bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil(piridinio) [epy][N(SO₂CF₃)₂] para observar la influencia de la naturaleza del anión.

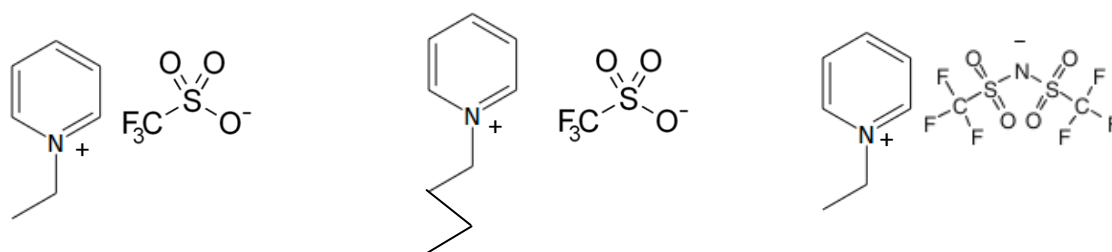


Figura 20: triflato de 1-etil(piridinio), triflato de 1-butil(piridinio) y bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil(piridinio)

Se realiza una comparación gráfica en la que:

—■— [epy][CF₃SO₃]

—■— [bpy][CF₃SO₃]

—■— [epy][N(SO₂CF₃)₂]

6.1. Densidad.

Efecto de la longitud de la cadena alquílica: Los estudios parecen estar de acuerdo en que la densidad disminuye al aumentar el número de átomos de carbono del grupo alquilo porque un aumento en el tamaño de la cadena y en la asimetría de los iones evita un buen acomodamiento de los mismos en el fluido^{14,37,41,42}. Los resultados experimentales de este trabajo confirman las conclusiones que se derivan de estos estudios y la densidad de [bpy][CF₃SO₃] es menor que la densidad del [epy][CF₃SO₃].

Efecto del anión: Los trabajos de investigación manifiestan que existe una correlación directa entre el peso fórmula de los aniones y la densidad: la propiedad aumenta conforme aumenta el peso fórmula del anión porque los aniones se pueden colocar en posiciones cercanas al catión, dando lugar a densidades elevadas^{37,43}. Como antes, los resultados de este trabajo corroboran los estudios porque el peso molecular de [epy][N(SO₂CF₃)₂] es superior al peso molecular de [epy][CF₃SO₃], lo que conlleva una mayor densidad de [epy][N(SO₂CF₃)₂] respecto a la de [epy][CF₃SO₃].

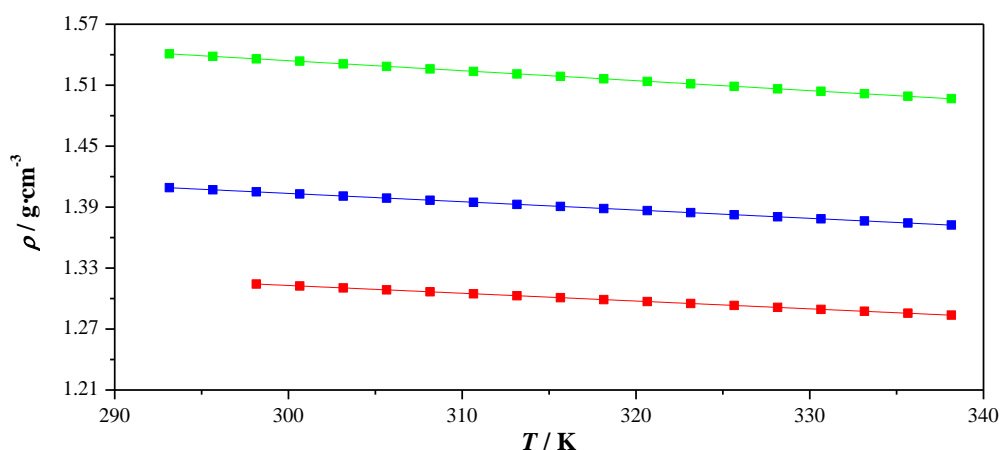


Figura 21. Comparativa de la densidad a presión atmosférica en función de la temperatura

6.2. Índice de refracción.

Efecto de la longitud de la cadena alquílica: La evaluación de este efecto se puede discutir según el modo en que se organizan los iones y según la polarizabilidad del medio: atendiendo a la estructuración de los líquidos iónicos se esperaría un descenso en el índice de refracción y atendiendo a la variación en la polarizabilidad del medio es de esperar un aumento en esta propiedad. Por lo tanto, estos aspectos conducen a efectos opuestos en el valor del índice de refracción y el valor final es el resultado de compensar ambos efectos. En la gráfica se observa que el líquido iónico [bpy][CF₃SO₃] con cadena de cuatro carbonos presenta menores valores para el índice de refracción que el líquido iónico [epy][CF₃SO₃] con cadena de dos carbonos y esto es indicativo de que el efecto de la polarizabilidad contribuye de un modo más importante en el valor de esta propiedad.

Efecto del anión: El cambio en el anión conduce a conclusiones similares a las alcanzadas anteriormente: todos aquellos efectos que contribuyen a favorecer la polarizabilidad del medio van a predominar a la hora de determinar el índice de refracción descendiendo su valor. El resultado es que el índice de refracción de [epy][N(SO₂CF₃)₂] es menor que el índice de refracción del líquido iónico de este trabajo [epy][CF₃SO₃] y que el efecto del anión es muy superior al efecto de modificar la longitud de la cadena alquílica⁴⁴.

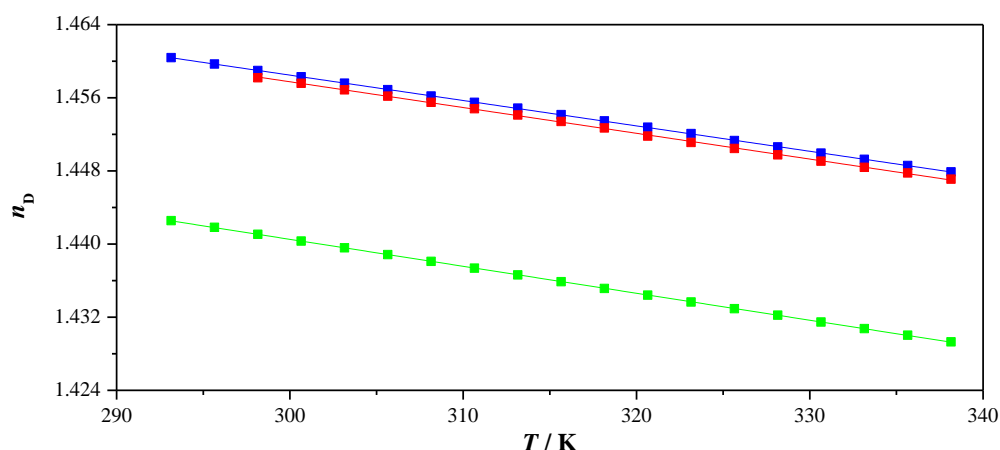


Figura 22. Comparativa del índice de refracción a presión atmosférica en función de la temperatura

6.3. Velocidad de propagación del sonido.

Efecto de la longitud de la cadena alquílica: Teniendo en cuenta que esta propiedad es muy dependiente de la disposición de los iones en el fluido, parece que el aumento de la parte hidrofóbica en el catión dificulta el empaquetamiento de las estructuras iónicas, dando lugar a menores valores de dicha propiedad. Es decir, la velocidad de propagación del sonido disminuye con la longitud de la cadena alquílica en líquidos iónicos basados en el anillo piridínico y este dato se corrobora en la siguiente representación observando que la velocidad de propagación del compuesto [bpy][CF₃SO₃] es menor que la de [epy][CF₃SO₃] .

Efecto del anión: la velocidad de propagación del sonido aumenta conforme disminuye el peso fórmula del anión²⁴. Esta tendencia se mantiene en los resultados de este trabajo porque el anión triflato [CF₃SO₃] tiene menor peso fórmula que el anión bis(trifluorometilsulfonil)imida [N(SO₂CF₃)₂] y como presentan el mismo peso del catión [epy] , es de esperar que el líquido iónico formado por [epy] y [CF₃SO₃] presente mayor velocidad de propagación que el formado por [epy] y [N(SO₂CF₃)₂]; así se visualiza a continuación.

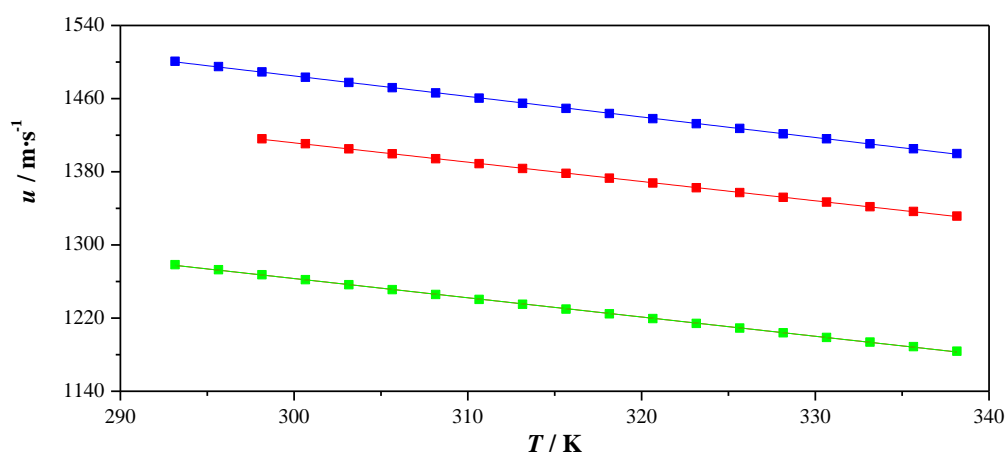


Figura 23. Comparativa de la velocidad de propagación a presión atmosférica en función de la temperatura

6.4. Tensión superficial.

Efecto de la longitud de la cadena alquílica: Los distintos estudios, que se han llevado a cabo acerca de cómo varía la tensión superficial en series de líquidos iónicos constituidos por el mismo anión, parecen estar de acuerdo en que se observa un descenso de la propiedad al aumentar la longitud de la cadena alquílica unida al catión y esto se asegura observando las conclusiones derivadas de los resultados de este estudio: en el catión [bpy], cuya cadena alquílica unida al N del anillo piridínico del catión posee cuatro carbonos los iones tienden a exponer sus cadenas alquílicas hacia el exterior con el fin de disminuir la energía del sistema, bajando el valor de la tensión superficial^{42,45-47}. Por lo tanto la tensión superficial del líquido iónico [bpy][CF₃SO₃] es menor que la de [epy][CF₃SO₃].

Efecto del anión: Correlacionar las propiedades superficiales en función del anión es complicado porque presentan naturalezas muy distintas. Ahora no sirven las relaciones sólo en función del tamaño del anión, sino que se deben tener en cuenta otros factores como la simetría y sobretodo, la distribución de la carga de los mismos. Esto es debido a que un aumento en el tamaño del anión implica una mayor deslocalización de la carga en él y por tanto la debilitación de las interacciones electrostáticas, la consecuencia de todo esto es un descenso en la tensión superficial. Este razonamiento se cumple porque la tensión superficial del compuesto con mayor tamaño del anión [epy][N(SO₂CF₃)₂] es superior a la del compuesto cuyo anión es menor [epy][CF₃SO₃]^{46,47}.

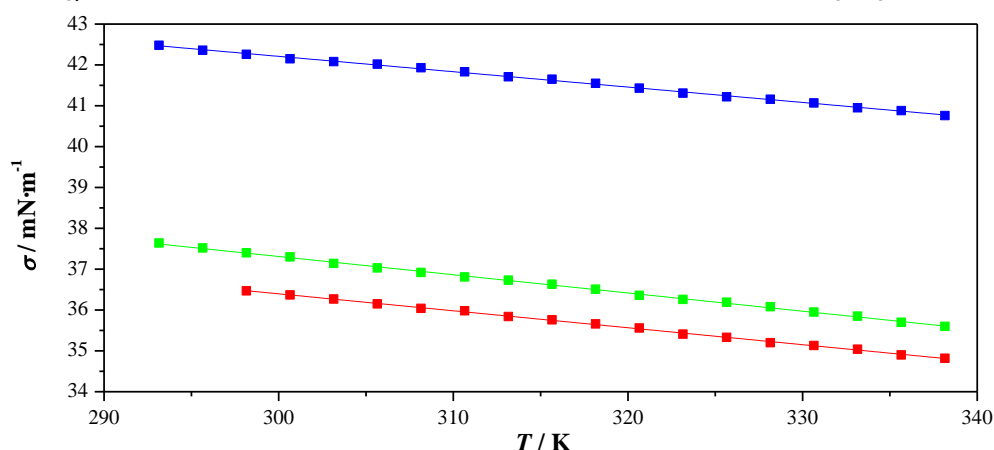


Figura 24. Comparativa de la tensión superficial a presión atmosférica en función de la temperatura

6.5. Viscosidad dinámica.

Efecto de la longitud de la cadena alquílica: El análisis de cómo influye la estructura del catión muestra que cuanto mayor es su tamaño y su peso, mayor es la viscosidad del líquido iónico y los estudios manifiestan que se produce un aumento en la viscosidad de los fluidos al incrementar la longitud de la cadena alquílica. Para explicar este hecho se pueden utilizar distintos motivos: por un lado se aumenta el tamaño y la longitud del catión, lo que dificulta la movilidad de los iones y por otro lado, este efecto también supone un aumento en las interacciones de van der Waals, lo que nuevamente conlleva un incremento de los valores para esta propiedad de transporte. El resultado obtenido es que el líquido iónico [bpy][CF₃SO₃] es más viscoso que el [epy][CF₃SO₃].

Efecto del anión: Las correlaciones entre la viscosidad y la naturaleza del anión no son obvias porque el anión más grande y con mayor peso molecular presenta menores valores de viscosidad. Es decir, la tendencia opuesta al caso de los cationes y estos se puede deber a que las interacciones entre los iones constituyentes son mayores. El resultado en este caso es que la viscosidad es inferior en [epy][N(SO₂CF₃)₂] que en [epy][CF₃SO₃].

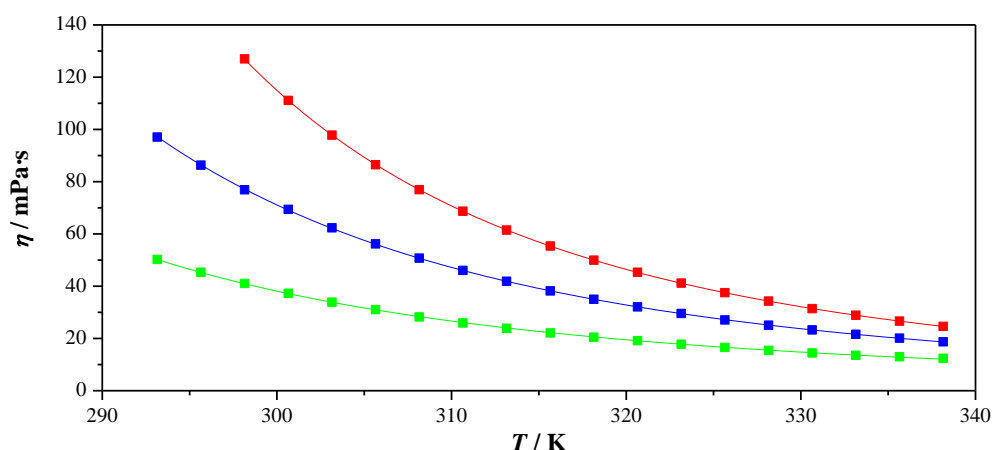


Figura 25. Comparativa de la viscosidad dinámica a presión atmosférica en función de la temperatura

6.6. Conductividad.

Efecto de la longitud de la cadena alquílica: Se corrobora que un aumento en el tamaño del catión, en este caso debido a un aumento en la longitud de la cadena alquílica, conduce a valores de conductividad iónica más pequeños porque una cadena más larga dificulta el movimiento del catión y con ello, disminuye su capacidad para transportar la carga. Por ello, el [bpy][CF₃SO₃] presenta conductividades eléctricas menores que el [epy][CF₃SO₃].

Efecto del anión: A diferencia de lo que sucede en el análisis del efecto del catión, el razonamiento análogo para los aniones no es tan evidente porque no se encuentra una correlación clara entre el tamaño y la conductividad eléctrica. Hay estudios que afirman que la variación en el tamaño del anión conlleva dos efectos opuestos entre sí: por un lado, el aumento del tamaño supone una disminución de la conductividad eléctrica ya que el movimiento de los iones se hace más difícil y por otro lado, la densidad superficial de la carga para iones con una estructura similar disminuye cuando el tamaño del ion aumenta, favoreciendo de este modo la movilidad del anión en el fluido⁴⁸. Por tanto, ambos efectos se oponen y el resultado final queda determinado por el efecto predominante en cada caso. En este trabajo dicho efecto predominante es el causante de un aumento en la propiedad, lo que denota que la conductividad del [epy][CF₃SO₃] es menor que la conductividad del [epy][N(SO₂CF₃)₂]

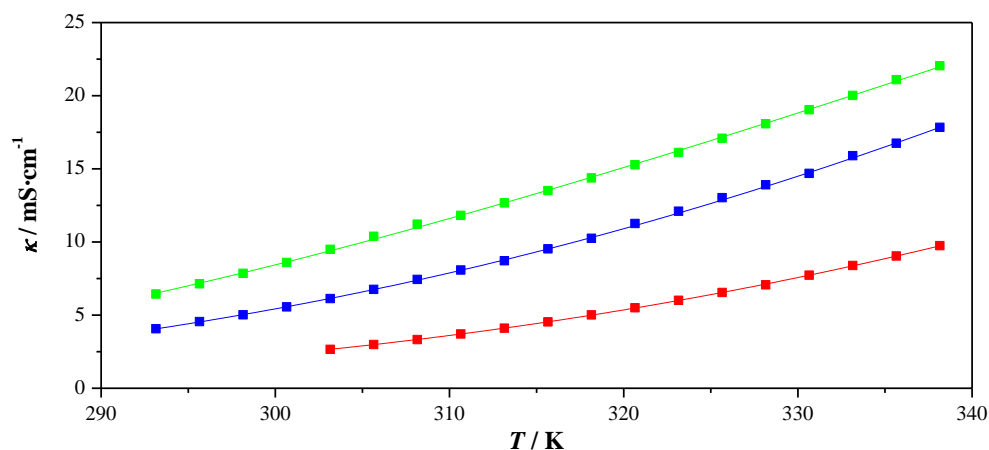


Figura 26. Comparativa de la conductividad a presión atmosférica en función de la temperatura

6.7. Capacidad calorífica

Efecto de la longitud de la cadena alquílica: El análisis de esta propiedad sí que puede realizarse en términos del peso fórmula y de hecho, los resultados experimentales se ajustan a la tendencia que se ha indicado con anterioridad. Es decir, el líquido iónico con cuatro carbonos en su cadena presenta mayores capacidades caloríficas que el líquido iónico con dos carbonos en su cadena, o lo que es lo mismo [bpy][CF₃SO₃] tiene mayor capacidad calorífica que [epy][CF₃SO₃].

Efecto del anión: El líquido con un mayor número de átomos y por tanto, un mayor número de modos en que almacenar energía muestra valores de capacidad calorífica mayores. Así es en la comparación de los líquidos iónicos que comparte el catión y difieren en el anión: [CF₃SO₃] o [N(SO₂CF₃)₂] porque el anión [N(SO₂CF₃)₂] contiene mayor número de átomos que el anión [CF₃SO₃] dando como resultado mayor capacidad calorífica para [epy][N(SO₂CF₃)₂] que para [epy][CF₃SO₃].

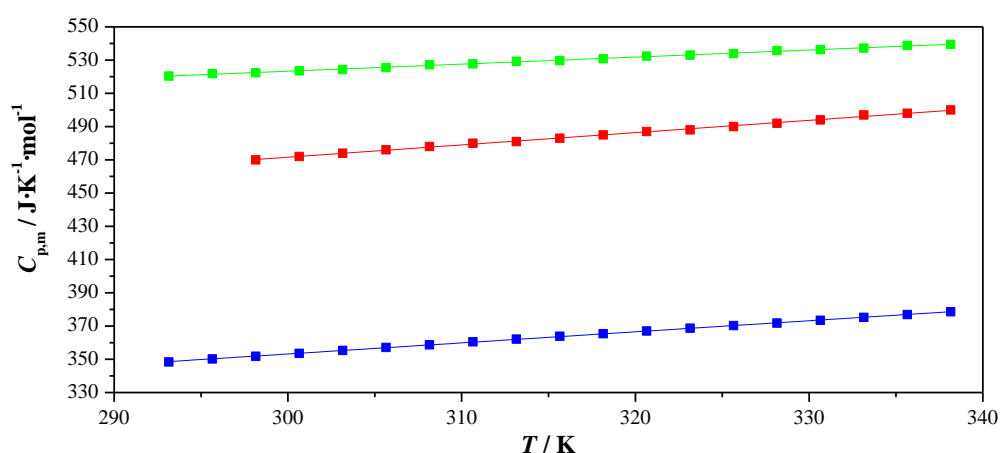


Figura 27. Comparativa de la capacidad calorífica a presión atmosférica en función de la temperatura

7. CONCLUSIONES.

Los líquidos iónicos son sales fundidas que se mantienen en estado líquido a una temperatura inferior a 373 K y a presión atmosférica. Estos líquidos suelen estar formados por cationes orgánicos y aniones poliatómicos inorgánicos y gracias a sus propiedades únicas y su versatilidad son utilizados en un gran número de aplicaciones.

En este Trabajo Fin de Grado, se lleva a cabo una caracterización completa de las propiedades termofísicas del líquido iónico 1-etilpiridinio triflato en un amplio rango de temperaturas. Esto se hizo midiendo el valor de densidad, índice de refracción, velocidad de propagación del sonido, tensión superficial, viscosidad cinemática, conductividad eléctrica, capacidad calorífica a presión constante y comportamiento térmico y calculando las propiedades derivadas, como son coeficiente de expansión térmica, refracción molar, compresibilidad isoentrópica, entalpía de formación superficial, entropía de formación superficial, viscosidad dinámica y relación de Walden.

Gracias a este estudio, hay información suficiente para conocer el comportamiento del líquido iónico que nos ocupa y saber si es apto para una aplicación determinada.

Además se comparan los resultados experimentales, citados en primer lugar, con los publicados para otros dos líquidos iónicos semejantes a él: triflato de 1-butil(piridinio), cuya única diferencia está en la longitud de la cadena alquílica unida del catión, y 1-etil(piridinio)bis(trifluorometilsulfonil)imida cuya única diferencia es la naturaleza del anión.

Tras esta comparativa se intentan argumentar los cambios obtenidos teniendo como objetivo conocer la variación de las propiedades y poder modelar los iones constituyentes de un líquido iónico para cada aplicación.

8. REFERENCIAS.

1. P. Wasserscheid y T. Welton, "Ionic Liquids in Synthesis", Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2003).
2. M. J. Earle y K. R. Seddon, "Ionic liquids. Green solvents for the future" *Pure Appl. Chem.* 72: 1391-1398 (2000).
3. Froeba, A. P., Kremer, H. & Leipertz, A. Density, refractive index, interfacial tension, and viscosity of ionic liquids [EMIM][EtSO₄], [EMIM][NTf₂], [EMIM][N(CN)(₂)], and [OMA][NTf₂] in dependence on temperature at atmospheric pressure. *J Phys Chem B* 112, 12420-12430 (2008).
4. Gu, Z. & Brennecke, J. Volume expansivities and isothermal compressibilities of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids. *J. Chem. Eng. Data* 47, 339-345 (2002).
5. Seoane, R. G. et al. Temperature Dependence and Structural Influence on the Thermophysical Properties of Eleven Commercial Ionic Liquids. *IndEngChem Res* 51, 2492-2504 (2012).
6. Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H. & Scrosati, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.* 8, 621-629 (2009).
7. Bellina, F. & Chiappe, C. The Heck Reaction in Ionic Liquids: Progress and Challenges. *Molecules* 15, 2211-2245 (2010).
8. Han, X. & Armstrong, D. W. Ionic liquids in separations. *Acc. Chem. Res.* 40, 1079-1086 (2007).
9. Hough, W. L. et al. The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients. *New J. Chem.* 31, 1429-1436 (2007).
10. Greaves, T. L. & Drummond, C. J. Protic ionic liquids: Properties and applications. *Chem. Rev.* 108, 206-237 (2008).
11. Bermudez, M., Jimenez, A., Sanes, J. & Carrion, F. Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids. *Molecules* 14, 2888-2908 (2009).
12. Borra, E. F. et al. Deposition of metal films on an ionic liquid as a basis for a lunar telescope. *Nature* 447, 979-981 (2007).
13. Pham, T. P. T., Cho, C. & Yun, Y. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review. *Water Res.* 44, 352-72 (2010).
14. J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker y R. D. Rogers, "Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation" *Green Chem.* 3: 156-164 (2001).
15. J. O. Valderrama y K. Zarricueta, "A simple and generalized model for predicting the density of ionic liquids" *Fluid Phase Equilib.* 275: 145-151 (2009).
16. C. F. Ye y J. M. Shreeve, "Rapid and accurate estimation of densities of room-temperature ionic liquids and salts" *J. Phys. Chem. A* 111: 1456-1461 (2007).
17. J. F. Wang, C. X. Li, C. Shen y Z. H. Wang, "Towards understanding the effect of electrostatic interactions on the density of ionic liquids" *Fluid Phase Equilib.* 279: 87-91 (2009).
18. R. L. Gardas y J. A. P. Coutinho, "Group Contribution Methods for the Prediction of Thermophysical and Transport Properties of Ionic Liquids" *AIChE J.* 55: 1274-1290 (2009).
19. Z. Y. Gu y J. F. Brennecke, "Volume expansivities and isothermal compressibilities of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids" *J. Chem. Eng. Data* 47: 339-345 (2002).
20. P. Brocos, A. Pineiro, R. Bravo y A. Amigo, "Refractive indices, molar volumes and molar refractions of binary liquid mixtures: concepts and correlations" *PCCP* 5: 550-557 (2003).
21. A. N. Soriano, B. T. Doma y M. H. Li, "Measurements of the density and refractive index for 1-n-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids" *J. Chem. Thermodyn.* 41: 301-307 (2009).

22. T. L. Greaves y C. J. Drummond, "Protic ionic liquids: Properties and applications" *Chem. Rev.* 108: 206-237 (2008).
23. B. Fazelabdolabadi y A. Bahramian, "Prediction of sound velocity in normal alkanes: A configurational-bias Monte Carlo simulation approach" *Fluid Phase Equilib.* 284: 129-136 (2009).
24. R. L. Gardas y J. A. P. Coutinho, "Estimation of speed of sound of ionic liquids using surface tensions and densities: A volume based approach" *Fluid Phase Equilib.* 267: 188-192 (2008).
25. H. Gedanitz, M. J. Davila, E. Baumhogger y R. Span, "An apparatus for the determination of speeds of sound in fluids" *J. Chem. Thermodyn.* 42: 478-483 (2010).
26. J. P. M. Trusler, "Physical acoustics and metrology of fluids", Adam Hilger, Bristol [England]; Philadelphia (1991).
27. B. Giner, I. Gascon, H. Artigas, M. M. Royo y C. Lafuente, "Surface behavior of the 1-bromobutane with isomeric butanol mixtures" *J. Phys. Chem. B* 109: 23096-23102 (2005).
28. A. S. Pensado, M. J. P. Comunas y J. Fernandez, "The pressure-viscosity coefficient of several ionic liquids" *Tribol. Lett.* 31: 107-118 (2008).
29. A. Aghosseini y A. M. Scurto, "Viscosity of imidazolium-based ionic liquids at elevated pressures: Cation and anion effects" *Int. J. Thermophys.* 29: 1222-1243 (2008).
30. R. L. Gardas y J. A. P. Coutinho, "A group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids" *Fluid Phase Equilib.* 266: 195-201 (2008).
31. M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, Y. Dridi, H. Galiano y D. Lemordant, "Synthesis and Characterization of New Pyrrolidinium Based Protic Ionic Liquids. Good and Superionic Liquids" *J. Phys. Chem. B* 112: 13335-13343 (2008).
32. M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, C. Le Floch y D. Lemordant, "Alkylammonium-based protic ionic liquids. II. Ionic transport and heat-transfer properties: Fragility and ionicity rule" *J. Phys. Chem. B* 112: 9412-9416 (2008).
33. W. Xu, E. I. Cooper y C. A. Angell, "Ionic liquids: Ion mobilities, glass temperatures, and fragilities" *J. Phys. Chem. B* 107: 6170-6178 (2003).
34. D. R. MacFarlane, M. Forsyth, E. I. Izgorodina, A. P. Abbott, G. Annat y K. Fraser, "On the concept of ionicity in ionic liquids" *PCCP* 11: 4962-4967 (2009).
35. K. Ueno, H. Tokuda y M. Watanabe, "Ionicity in ionic liquids: correlation with ionic structure and physicochemical properties" *PCCP* 12: 1649-1658 (2010).
36. C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl y H. J. Gores, "Fractional Walden Rule for Ionic Liquids: Examples from Recent Measurements and a Critique of the So-Called Ideal KCl Line for the Walden Plot" *J. Chem. Eng. Data* 55: 1784-1788 (2010).
37. C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. Aki y J. F. Brennecke, "Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids" *J. Chem. Eng. Data* 49: 954-964 (2004).
38. R. L. Gardas y J. A. P. Coutinho, "A group contribution method for heat capacity estimation of ionic liquids" *Ind. Eng. Chem. Res.* 47: 5751-5757 (2008).
39. J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, J. K. Dixon, J. L. Anderson y J. F. Brennecke, "Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids" *J. Chem. Thermodyn.* 37: 559-568 (2005).
40. J. J. Moura Ramos, C. A. M. Afonso y L. C. Branco, "Glass transition relaxation and fragility in two room temperature ionic liquids" *J. Therm. Anal. Calorim.* 71: 659-666 (2003).
41. H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. Susan y M. Watanabe, "Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation" *J. Phys. Chem. B* 109: 6103-6110 (2005).

42. A. P. Froba, H. Kremer y A. Leipertz, "Density, refractive index, interfacial tension, and viscosity of ionic liquids [EMIM][EtSO₄], [EMIM][NTf₂], [EMIM][N(CN)(₂)], and [OMA][NTf₂] in dependence on temperature at atmospheric pressure" J. Phys. Chem. B 112: 12420-12430 (2008).
43. H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. Abu Bin Hasan Susan y M. Watanabe, "Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species" J. Phys. Chem. B 108: 16593-16600 (2004).
44. Q. H. Zhang, Z. P. Li, J. Zhang, S. G. Zhang, L. Y. Zhu, J. Yang, X. P. Zhang y Y. Q. Deng, "Physicochemical properties of nitrile-functionalized ionic liquids" J. Phys. Chem. B 111: 2864-2872 (2007).
45. G. Law y P. R. Watson, "Surface orientation in ionic liquids" Chem. Phys. Lett. 345: 1-4 (2001).
46. G. Law y P. R. Watson, "Surface tension measurements of N-alkylimidazolium ionic liquids" Langmuir 17: 6138-6141 (2001).
47. M. G. Freire, P. J. Carvalho, A. M. Fernandes, I. M. Marrucho, A. J. Queimada y J. A. P. Coutinho, "Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: Anion, cation, temperature and water effect" J. Colloid Interface Sci. 314: 621-630 (2007).
48. J. Vila, L. M. Varela y O. Cabeza, "Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in nine imidazolium based ionic liquids" Electrochim. Acta 52: 7413-7417 (2007).

Anexo

Tabla A1. Propiedades termofísicas experimentales del líquido iónico [epy][CF₃SO₃] a presión atmosférica en función de la temperatura.

T / K	ρ / g·cm ⁻³	u / m·s ⁻¹	κ_s / TPa ⁻¹	n_D	σ / mN·m ⁻¹	C_p / J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	κ / mS·cm ⁻¹	ν / mm·s ⁻¹	η / mPa·s	Λ / S·cm ² ·mol ⁻¹
293.15	1.409153	1500.83	315.05	1.460392	42.48	348.4	4.07	68.892	97.080	0,743
295.65	1.407089	1495.00	317.98	1.459692	42.36	350.2	4.56	61.351	86.326	0,834
298.15	1.405025	1489.19	320.93	1.458980	42.26	351.8	5.02	54.721	76.884	0,919
300.65	1.402964	1483.41	323.92	1.458300	42.15	353.6	5.56	49.478	69.416	1,019
303.15	1.400904	1477.65	326.93	1.457594	42.08	355.3	6.13	44.504	62.346	1,126
305.65	1.398846	1471.91	329.96	1.456892	42.02	357.1	6.76	40.158	56.175	1,243
308.15	1.396790	1466.22	333.02	1.456194	41.93	358.7	7.44	36.340	50.759	1,370
310.65	1.394738	1460.56	336.10	1.455502	41.83	360.5	8.08	33.021	46.055	1,490
313.15	1.392690	1454.90	339.22	1.454863	41.71	362.1	8.72	30.076	41.886	1,611
315.65	1.390646	1449.28	342.36	1.454156	41.65	363.9	9.53	27.456	38.182	1,763
318.15	1.388603	1443.68	345.53	1.453471	41.55	365.4	10.25	25.193	34.982	1,899
320.65	1.386564	1438.10	348.72	1.452778	41.43	367.0	11.26	23.127	32.067	2,089
323.15	1.384529	1432.55	351.95	1.452081	41.31	368.7	12.10	21.341	29.548	2,248
325.65	1.382498	1427.43	355.00	1.451319	41.22	370.3	13.03	19.579	27.068	2,424
328.15	1.380470	1421.51	358.49	1.450626	41.16	371.8	13.91	18.169	25.082	2,592
330.65	1.378445	1416.06	361.78	1.449947	41.07	373.5	14.69	16.864	23.246	2,741
333.15	1.376423	1410.62	365.11	1.449266	40.95	375.2	15.90	15.692	21.599	2,971
335.65	1.374405	1405.19	368.48	1.448594	40.88	376.9	16.75	14.633	20.111	3,135
338.15	1.372403	1399.88	371.82	1.447894	40.76	378.6	17.84	13.640	18.719	3,344